

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 24 239 A

⑪
⑫
⑬
⑭

Offenlegungsschrift 29 24 239

Aktenzeichen: P 29 24 239.5
Anmeldetag: 15. 6. 79
Offenlegungstag: 20. 12. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

16. 6. 78 V.St.v.Amerika 915916 24. 5. 79 V.St.v.Amerika 041511

⑥4

Bezeichnung: Laminierter mikroporöser Gegenstand

⑦1

Anmelder: Amerace Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter: Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Seiffert, K., Dipl.-Phys.;
Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

⑦2

Erfinder: Nichtnennung beantragt

DE 29 24 239 A 1

Dr. Hans-Heinrich Willrath †
Dr. Dieter Weber
Dipl.-Phys. Klaus Seiffert
PATENTANWÄLTE

D - 6200 WIESBADEN 1 11.6.1979
2924239 Postfach 6145
Gustav-Freytag-Straße 25 Dr. We/Wh
☎ (0 61 21) 37 27 20
Telegrammadresse: WILLPATENT
Telex: 4 - 186 247

CMS-36234

Amerace Corporation, 555 Fifth Ave-
new, New York, New York 10017, USA

Laminierter mikroporöser Gegenstand

Priorität: Serial Nos. 915 916 vom
16. Juni 1978 und 041 511 vom
24. Mai 1979 in USA

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Laminierter mikroporöser Gegenstand, dadurch gekennzeichnet,
daß er eine erste Schicht aus einem mikroporösen Material, wo-
rin die Mikroporen im wesentlichen alle eine Größe kleiner
als $2,0 \mu$ haben und dessen Schichtdicke mindestens 2 mil (0,051
mm) beträgt, und eine zweite Schicht eines porösen Stützmate-
rials, welches mit der ersten Schicht laminiert ist, umfaßt,

909851/0910

2924239

wobei die zweite Schicht eine durch Hitze gebundene nicht gewebte Polyesterfaserbahn einer Dicke von mindestens etwa 8 mil (0,203 mm) und mit einem elektrischen Widerstand in einem Batteriesäureelektrolyten von etwa $0,25 \text{ m}\Omega \text{ inch}^2/\text{mil}$ (etwa $0,635 \Omega \text{ cm}$) umfaßt und das Laminat eine Gesamtdicke von etwa 10 bis 40 mil (0,25 bis 1,0 mm) für eine Bahn aus einer mikroporösen Schicht und dem Unterlagematerial hat.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht aus mikroporösem Material aus einem thermoplastischen, mikroporösen Material oder einem hitzegehärteten bzw. hitzehärtbaren mikroporösen Material besteht.
3. Gegenstand nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sein thermoplastisches mikroporöses Material Polyvinylchlorid mit Teilchen von Kieselsäurefüllstoff darin umfaßt.
4. Gegenstand nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sein hitzegehärtetes mikroporöses Material vulkanisierten Kautschuk mit Teilchen von Kieselsäurefüllstoff darin umfaßt.
5. Gegenstand nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht gewebte Polyesterbahn einen elektrischen Widerstand von etwa $0,25 \text{ m}\Omega \text{ inch}^2/\text{Mil}$ (etwa $0,635 \Omega \text{ cm}$) besitzt.
6. Gegenstand nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Schicht des laminierten Gegenstandes eine Dicke von mindestens etwa 0,051 mm (2 mil) hat.
7. Gegenstand nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß seine nicht gewebte Bahn eine nominale Dicke zwischen 8 und 12 mil (zwischen 0,2 und 0,3 mm) und in dem Elektrolyten einen elektrischen Widerstand von etwa $1 \text{ m}\Omega/\text{inch}^2$ besitzt und das

909851/0910

2924239

Laminat eine mikroporöse Schicht mit einer Dicke von wenigstens 0,05 mm (2 Mil) mit einer Mikroporengröße von etwa 2 μ oder weniger hat.

8. Verwendung eines Gegenstandes nach Anspruch 1 bis 7 als Batterieseparator.

909851/0910

Laminierter mikroporöser Gegenstand

Die Erfindung betrifft allgemein mikroporöse Gegenstände aus Polymermaterialien und spezieller einen verbesserten laminierten mikroporösen Gegenstand, der besonders als Batterieseparator bzw. Batteriescheider brauchbar ist.

Wie bekannt ist, bestehen Batterieseparatoren oder -scheider aus dünnen Bögen oder Materialschichten, die zwischen einander benachbarten Platten in Naßzellenspeicherbatterien angeordnet sind, um elektrische Kurzschlüsse zwischen den Platten zu verhindern, welche durch Berührung oder dendritenartiges Wachstum auftreten, oder um jede Platte gewickelt sind, um Kurzschlüsse infolge von Ausplatzungen von den Platten zu verhindern. Allgemein gesprochen sollten Batterieseparatoren nicht nur säurebeständig sein, sondern auch porös sein und so kleine Hohlräume oder Poren wie möglich haben, vorzugsweise in der Größenordnung von beispielsweise weniger als $2,0 \mu$, und sie sollten so dünn wie möglich sein, um einen minimalen elektrischen Widerstand zu ergeben. Auch sollten Batterieseparatoren gute Festigkeitseigenschaften haben, um die Handhabung zu erleichtern, wie gute Durchschlagfestigkeit, und sie sollten ausreichende Zähigkeit haben, um Brüchen zu widerstehen, wenn sie unter Bildung von Umhüllungen oder Hüllen gefaltet werden.

Eine bekannte Form von Batterieseparatoren umfaßt einen mikroporösen bogenartigen Gegenstand aus hitzegehärtetem Material, wie Gummi. Dieser Separator wird in der Weise herge-

2924239

stellt, daß man ein Kaustschukpolymer, ein Schwefelhärtungsmittel, Kieselsäure und verschiedene Verfahrenshilfsmittel miteinander vermischt, die Mischung unter Bildung einer Materialbahn vorbestimmter Größe kalandert und dann die Materialbahn in einem Autoklaven vulkanisiert. Eine detailliertere Lehre bezüglich der verwendeten Verbindungen und Methoden bei der Herstellung solcher hitzegehärteter mikroporöser Gummiseparatoren findet sich in den US-PSen 2 329 322 und 2 274 260.

Eine andere bekannte Form von Batterieseparatoren, die einen mikroporösen bogenartigen Gegenstand aus thermoplastischem Material, wie Polyvinylchloridharz, umfaßt, wird in der Weise hergestellt, daß man ein PVC-Harz, Kieselsäure und ein Lösungsmittel miteinander vermischt, das Gemisch in einen Kalandrer unter Bildung eines Bogens von lösungsmittelbeladenem Harz/Kieselsäure extrudiert und dann das Lösungsmittel in einem Wasser- oder Wasserdampfbad extrahiert. Detailliertere Angaben bezüglich der bei der Herstellung solcher thermoplastischer mikroporöser Separatoren verwendeter Verbindungen und Methoden finden sich wiederum in den US-PSen 2 772 322 und 3 696 061.

Obwohl die oben erwähnten mikroporösen polymeren Batterieseparatoren gewerblich angenommen wurden, leiden sie doch noch an dem Nachteil, relativ brüchig zu sein. Als ein Ergebnis hiervon muß man bei der Herstellung und Handhabung Vorsicht walten lassen, und es ist schwierig, Brüche des Materials zu vermeiden, wenn das Separatormaterial zu Umhüllungen oder Hülsen gefaltet wird. Wenn der Separator sorgfältig gefaltet wird, so daß keine Brüche verursacht werden, bleibt das gefal-

909 851/0940

2924239

tete Separatormaterial manchmal auf der Ecke einer Elektrodenplatte hängen, was zu einem unerwünschten Durchschlag durch das Separatormaterial führt.

Bei einer Bemühung, das obige Versprödungsproblem zu lösen und dem Separator erhöhte Zähigkeit zu verleihen, wurde vorgeschlagen, mit dem mikroporösen Separator ein poröses Stützteil zu laminieren. So ist beispielsweise in der US-PS 3 298 869 ein Verfahren zur Laminierung eines mit Harz imprägnierten Papiers mit einem mikroporösen Kautschukseparatorkörper beschrieben. Obwohl solche laminierten Konstruktionen zugegebenermaßen einen Separator mit erhöhter Zähigkeit und Flexibilität erzeugen, wurde doch gefunden, daß das mit Harz imprägnierte Papierstützteil dazu neigt, den elektrischen Gesamtwiderstand des resultierenden Separators zu erhöhen, und das Papierstützteil vermindert etwas die erwünschte Säurebeständigkeit. Andere Batterieseparatorkonstruktionen sind bekannt, die imprägnierte Gewebe umfassen, doch erfordern diese völlig neue Verfahren zur Herstellung und sind daher ziemlich kapitalintensiv.

Vor dem obigen Hintergrund ist es ein Hauptziel der Erfindung, einen laminierten mikroporösen Gegenstand zu bekommen, der besonders geeignet für die Verwendung als ein Batterieseparator ist und der verbesserte physikalische Eigenschaften bezüglich seiner beabsichtigten Verwendung hat.

Es ist noch ein anderes Ziel der Erfindung, einen laminierten mikroporösen Gegenstand zu bekommen, der besonders geeignet für die Verwendung als ein Batterieseparator ist und der verbesserte physikalische Eigenschaften bezüglich eines unlami-

909851/0910

2924239

nierten Batterieseparators aus dem gleichen mikroporösen Material und mit äquivalenter Dicke hat.

Noch ein anderes Ziel der Erfindung besteht darin, einen laminierten mikroporösen Gegenstand zu bekommen, der besonders geeignet für die Verwendung als ein Batterieseparator ist und der verbesserte Eigenschaften bezüglich des elektrischen Widerstandes, der Zähigkeit, der Flexibilität, der Bruchfestigkeit und der Säurebeständigkeit hat.

Die Lösung der obigen Aufgabe und die Erzielung der Vorteile nach der Erfindung besteht kurz gesagt in einem laminierten mikroporösen Gegenstand, der aus wenigstens zwei Schichten besteht, von denen die erste entweder ein hitzegehärtetes oder thermoplastisches mikroporöses Material und die zweite eine nicht gewebte, durch Hitze gebundene (im Gegensatz zu einer durch Klebstoff gebundenen) Polyestermaterialbahn umfaßt.

Die Materialbahn kann in einen herkömmlichen Zweiwalzenkalanders gleichzeitig mit der extrudierten mikroporösen Vorläuferverbindung eingeführt werden, um einen laminierten Bogen zu erzeugen, oder alternativ kann die Materialbahn mit der mikroporösen Vorläuferschicht in einem Dreiwalzenkalanders derart laminiert werden, daß man eine genauere Steuerung bezüglich der Dicke der mikroporösen Schicht bekommt und ein Verkrümmen zwischen der mikroporösen Schicht und der Stützmaterialbahn vermeidet. In jedem Fall zeigt der resultierende mikroporöse Gegenstand überlegene Eigenschaften, wie verbesserten elektrischen Widerstand, bessere Zähigkeit und Festigkeit, bessere Einreißfestigkeit und Flexibilität, und diese Eigenschaften machen den Gegenstand besonders vorteilhaft und geeignet für die Verwendung als einen Batterieseparator.

900851/0910

2924239

Weitere Ziele und Vorteile sowie ein vollständigeres Verständnis der Erfindung ergeben sich beim Studium der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung in Verbindung mit der beiliegenden Zeichnung. In dieser bedeutet

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Querschnitts des laminierten mikroporösen Gegenstandes nach der Erfindung,
Fig. 2 eine schematische Darstellung einer bevorzugten Methode zur Laminierung des Gegenstandes gemäß Fig. 1 und
Fig. 3 eine schematische Darstellung einer anderen bevorzugten Methode zur Laminierung des Gegenstandes gemäß Fig. 1.

Kehrt man nun zu Fig. 1 zurück, so ist dort schematisch ein Laminat gezeigt, das eine erste Schicht 10 und eine zweite Schicht 12 umfaßt. Die erste Schicht 10 besteht aus einem mikroporösen Polymermaterial, das entweder thermoplastisch oder hitzehärtbar bzw. duroplastisch sein kann. Wenn es thermoplastisch ist, kann die erste Schicht hergestellt werden, wie beispielsweise in den oben erwähnten US-PSen 2 772 322 und 3 696 061 beschrieben ist, und der Inhalt dieser Patentschriften wird zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht. Kurz gesagt wird ein thermoplastisches Kunstharz mit einem Kieselsäurefüllstoff und einem Lösungsmittel, wie Cyclohexanon, vermischt. Die Kieselsäure kann in der Form von Kieselsäurehydrogel ((2 772 322) oder in der Form gefällter dehydratisierter Kieselsäure vorliegen, in welchem Fall geeignete Mengen an Nichtlösungsmittel (wie z.B. Wasser) zu dem Gemisch zugesetzt werden (3 696 061). Das Gemisch wird dann in einen Extruder eingeführt, der sich über ein geeignetes Mund-

909851/0910

2924239

stück in den Walzenspalt eines Kalanders öffnet, um so einen dünnen Bogen aus löslich gemachtem Harz und Kieselsäure zu bilden, welcher seinerseits durch ein Extraktionsbad geführt wird, um das Lösungsmittel auszulaugen und die Mikroporen darin zu bilden. Der Bogen wird dann getrocknet und auf die erwünschte Größe geschnitten.

Wenn das hitzehärtbare bzw. hitzegehärtete mikroporöse Material für die erste Schicht 10 ausgewählt wird, kann letztere hergestellt werden, wie beispielsweise in den oben erwähnten US-PSen 2 329 322 und 2 274 260 beschrieben ist, deren Inhalt zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht wird.

Bei Verwendung von Kieselsäure als Mikroporenbildner sind typischerweise die Mikroporen in dem mikroporösen Material kleiner als 2μ , üblicher ist die mittlere Porengröße kleiner als 1μ . Die verwendete Kieselsäuremenge ergibt die erwünschte Mikroporosität. Die verwendete Kieselsäuremenge übersteigt jedoch nicht jene, die bewirken würde, daß das thermoplastische oder hitzegehärtete Material reißt, wie durch Brüchigkeit oder Versprödung. Obwohl es für ein bestimmtes Material eine praktikable Menge gibt, ist es äußerst erwünscht, das flexibelste Material mit einer Kieselsäurebeladung zu erhalten, die annehmbare Porosität ergibt.

Im allgemeinen wird ein hitzehärtbares Kautschukpolymer mit einem Schwefelhärtungsmittel und/oder anderen Vulkanisierbestandteilen, rehydratisierter Kieselsäure und verschiedenen Stabilisatoren und Verfahrenshilfsmitteln vermischt und in einen Extruder unter Bildung eines fortlaufenden Bogens erwünschter Dicke eingespeist. An dem Kalandar wird eine Stütz-

909851/0910

2924239

materialbahn aus Papier eingeführt, um einen Träger für den kalandrierten Bogen zu liefern und ein Verwerfen desselben während der Vulkanisation zu verhindern. Der Bogen mit seiner Papierstützmaterialbahn wird dann auf einer Rolle bequemer Größe aufgewickelt und für die Härtung zu einem Autoklaven überführt. Nach der Härtung wird die Papierstützmaterialbahn von dem resultierenden vulkanisierten mikroporösen Gummibogen entfernt.

Wenn die obigen mikroporösen thermoplastischen oder hitzegehärteten Bögen als Batterieseparatoren verwendet werden, haben sie typischerweise physikalische Eigenschaften in den in Tabelle I gezeigten Bereichen.

Tabelle I

Physikalische Eigenschaften von
Batterieseparatoren ohne Stützteile

<u>Physikalische Eigenschaften</u>	<u>Kunststoff</u>	<u>Gummi</u>
Dicke, mil (Stückmaterialbahn) ⁺	10 - 40	20 - 40
Zerreißfestigkeit, kg/cm ²	11 - 39	650 - 1100
Dehnung, %	7 - 55	2 - 10
Berstfestigkeit, kg/cm ²	2,5 - 4,6	25 - 75
elektrischer Widerstand, m.Ωinch ² /mil	0,9 - 1,6	1,2 - 2,5
Gewichtsverlust in Chromsäure, %	max. 4	max. 35

+) Stützmaterialbahndicke meint hier die Dicke entweder des Kunststoffmaterials oder des Gummimaterials mit seinem Stützteil in dem nicht gerippten Teil des Separators.

909851/0910

2924239

Gemäß den obigen Werten kann für die derzeit beschriebene Zusammensetzung die Dicke ab 10 Mil sein (2 Mil der mikroporösen Schicht und 8 Mil der Polyestertermaterialbahn). Obwohl dickere Materialbahnen verwendet werden können, ist als allgemeine Richtlinie zu sagen, daß eine dünnere Materialbahn für den gleichen Zweck erwünschter ist. Typischerweise kann die obere Grenze für die Separatoren so hoch wie 40 Mil (Stützmaterialbahn) sein. Eine Dicke von etwa 20 Mil wäre jedoch mehr als ausreichend für einen Batterieseparator bei Verwendung der hier beschriebenen Zusammensetzung, da eine mikroporöse Schicht mit einer Dicke von 5 bis 8 Mil leicht erreicht werden kann.

Nach der Erfindung umfaßt die zweite Schicht 12 eine 100 % aus Polyester bestehende nicht gewebte, durch Hitze gebundene (im Gegensatz zu durch Klebstoff gebundene) Materialbahn. Dieses Material sollte aus Stapelfasern bestehen, die unter Bildung einer festen, ungebundenen Struktur miteinander verflochten oder verflochten sind, und sollte keine Bindungen durch Harzbindemittel oder zwischen den Fasern haben. Die Fasern sollten frei sein, sich zu krümmen und sich aneinander vorbei zu bewegen, wenn das Material gebogen wird, wodurch man ausgezeichnete Weichheit (Griff) und Drapiereigenschaften bekommt. Da die Materialbahn als ein Stützmaterial in einem Batterieseparator verwendet werden soll, sollte sie Festigkeitseigenschaften, Säurebeständigkeit und elektrischen Widerstand gleich dem oder besser als der traditioneller Batterieseparatormaterialien haben. Der Grund für die erwünschten Eigenschaften ist jener, daß die Stützmaterialbahn diese

909851/0910

2924239

Eigenschaften haben sollte, daß aber diese Eigenschaften nicht bei diesen herkömmlichen Materialien erhältlich sind. Wenn das Stützmaterial diese Eigenschaften in dem zusammengesetzten Erzeugnis verbessert, gestattet es dann in Verbindung mit der mikroporösen Schicht dünnere mikroporöse Schichten bei gleicher Festigkeit, oder es verbessert die Flexibilität für die gleiche Dicke. Eine dünnere mikroporöse Schicht vermindert den Widerstand, erhöht jedoch Brüche durch Versprödung, selbst mit einem Stützmaterial. Außerdem "arbeitet" das Stützmaterial nicht in Übereinstimmung mit der mikroporösen Schicht in dem zusammengesetzten Erzeugnis, und wenn übermäßig dünne mikroporöse Schichten verwendet werden, wie jene aus Gummi, entstehen darin während der Härtung oder beim Biegen des zusammengesetzten Erzeugnisses Brüche.

Eine besonders geeignete Materialbahn, die mit der mikroporösen Schicht der oben beschriebenen Type zusammenarbeitet, wurde gefunden. Sie ist bei duPont & Co. unter der Handelsbezeichnung Sontara 8000 erhältlich. Die letztere hat Fasern einer Länge von etwa 0,8 inch, eine Greifbruchfestigkeit von 25/13 lb (Maschinenrichtung-MD/Querrichtung-XD), gemessen nach der ASTM-Methode D-1682-64, eine Dehnung von 40/100 % (Maschinenrichtung-MD/Querrichtung-XD) und ist erhältlich in Bahnen mit einer Nominaldicke im Bereich von etwa 8 bis 12 Mil und mit einem Durchschnittsgewicht von 1,2 oz/yd² (dieses sind typische Durchschnittswerte). Andere typische Eigenschaftswerte für dieses Material sind:

Greifbruchfestigkeit (lbs)	MD 20 - 30	XD 12 - 18
Greifbruchfestigkeit (%)	MD 25 - 50	XD 50 - 120
Gewicht (oz/yd ²)	1,2 - 2,2	

909851/0910

2924239

Berstfestigkeit (Muller
Burst) (lbs)

30 - 40

Zungeneinreißfestigkeit
(Tongue Tear) (lbs/Zoll)

etwa 2,1 etwa 3,1

Solche Materialbahnen haben einen elektrischen Widerstand von etwa $0,25 \text{ m}\Omega \text{ inch}^2/\text{Mil}$, was recht überraschend ist. Allgemein gesprochen wird ein elektrischer Widerstand von etwa $1 \text{ m}\Omega \text{ inch}^2/\text{Mil}$ als ausgezeichnet angesehen. Ein sehr wichtiger Vorteil oder eine sehr wichtige Eigenschaft, von der man fand, daß diese Materialbahn sie besitzt (im Gegensatz zu einer Reihe anderer Materialbahnen) ist ihre Flexibilität in Verbindung beispielsweise mit Kautschuk, d.h. hitzegehärteten (vernetzten) Materialien. Diese Materialbahn hat die geeignete Flexibilität und geeignetes Nachgeben mit dem Kautschukmaterial, wenn es härtet. Offensichtlich "gleiten" die nicht gebundenen Fasern leicht übereinander, was nicht für mit Klebstoff gebundene Materialbahnen zutrifft.

Diese vorteilhaften Eigenschaften in dem zusammengesetzten Material sind besonders den Dehnungseigenschaften der Polyester materialbahn zuzuschreiben. Somit kann eine Bahn, die Dehnungswerte von 25 bis 50 % in Maschinenrichtung und von 50 bis 120 % in Querrichtung besitzt, während sie auch säurebeständig ist und die anderen physikalischen Eigenschaften hat, in geeigneter Weise in der Batterie funktionieren. Das zusammengesetzte Material wird somit durch die oben beschriebene Sontara 8000 (TM)-Unterlage verbessert. Die zusammengesetzten Materialien aus dem mikroporösen Material und der Unterlagebahn arbeiten in geeigneter Weise zusammen, um dünnere zusammengesetzte Materialien zu ergeben, die keine Ver-

909851/0910

2924239

sprödungsfehler, wie Sprödigkeitsbrüche, bekommen, flexibler und durchschlagbeständiger sind, eine sichere Porosität besitzen (ohne die Probleme, welche auftreten, wenn man versucht, eine dünne mikroporöse Schicht nach den Praktiken des Standes der Technik zu verwenden).

Das obige Unterlage- oder Stützmaterial war besonders vorteilhaft für mit Schwefel gehärtete mikroporöse Kautschukseparatoren, obwohl es keinesweges auf dieses Material beschränkt ist.

Bei der Gewinnung des Laminates von Fig. 1 kann die bevorzugte Apparatur von Fig. 2 verwendet werden. Ein Extruder (nicht gezeigt) schickt einen kontinuierlichen Bogen aus löslich gemachtem thermoplastischem Harz/Kieselsäureverbindung oder aus vulkanisierbarem Kautschuk/Kieselsäureverbindung in den Walzenspalt eines Kalanders, wie durch den Pfeil 10 angedeutet ist. Der Kalandar, welcher ein Paar rotierender Walzen 14, 16 umfaßt, hat eine Einbuchtung gleich der erwünschten Separatordicke. Die nicht gewebte Polyestermaterialbahn 12, die von der Walze 18 angeliefert wird, wird gleichzeitig und kontinuierlich in den Walzenspalt des Kalanders eingeführt. Die beiden Schichten 10, 12 werden durch die Wirkung der Walzen 14, 16 miteinander laminiert, und das resultierende Laminat, wenn die Schicht 10 thermoplastisch ist, wird dann in ein Wasserbad eingeführt, das schematisch mit dem Bezugszeichen 20 versehen ist, um das Lösungsmittel aus der Schicht 10 auszulaugen.

Wenn andererseits die Schicht 10 hitzehärtbar ist, ist anstelle des Wasserbads 20 eine Aufnahmespule oder eine Rolle vorge-

909851/0910

2924239

sehen, auf der das Laminat aufgewickelt wird (nicht gezeigt in Fig. 2, aber in Fig. 3). Die Spule oder Rolle wird dann zu einem Autoklaven überführt, um den Kautschukpolymerbestandteil des Laminates zu vulkanisieren. Das Laminat wird dann getrocknet und bildet die Mikroporen darin und wird auf die erwünschte Größe geschnitten.

In bestimmten Fällen, wie dann, wenn eine genauere Kontrolle über die Dickenabmessung der mikroporösen Schicht 10 erwünscht ist, kann die Dreiwalzenkalandersapparatur von Fig. 3 alternativ verwendet werden. Ein solcher Dreiwalzenkalanders ist weiter vorteilhaft aus dem Grund, daß die Stützmaterialbahn 12 in den Walzenspalt des zweiten Paares von Walzen gegen eine relativ dünnere Schicht 10 des mikroporösen Materials eingeführt wird, so daß ein "Krümmen" oder ein relatives Verschieben der beiden Schichten gegeneinander in dem Spalt vermieden wird. Wird, wie in Fig. 3 gezeigt ist, das Extrudat, welches einen kontinuierlichen Bogen von mikroporöser Vorläuferverbindung (Bezugszeichen 10) umfaßt, in den Walzenspalt zwischen den beiden ersten Walzen 22 und 24 eines Dreiwalzenkalenders eingeführt, um kontinuierlich einen Bogen oder die Schicht 10 von erwünschter verminderter Dicke zu bilden. Dieser Bogen oder diese Schicht 10 von verminderter Dicke wird dann gleichzeitig in den Walzenspalt zwischen dem zweiten Paar von Walzen 24, 26 mit der nicht gewebten Unterlagebahn aus Polyester 12 eingeführt, welche letztere von der Spule 18 abläuft. Wenn die Schicht 10 thermoplastisch ist, kann der laminierte Bogen zu einem Wasserbad (siehe Fig. 2) geschickt werden, und wenn die Schicht 10 hitzhärtbar

903851/0910

2924239

ist, kann das Laminat zu einer Aufnahmespule 28 überführt werden, um anschließend, wie in Fig. 3 gezeigt ist, zu einer Vulkanisiereinrichtung oder einem Autoklaven überführt zu werden. Es sei bemerkt, daß im Falle, wo die Schicht 10 hitzegehärtet mikroporös ist, die Unterlage- oder Stützbahn 12 den Platz der herkömmlichen Papierbahn einnimmt, welche verwendet wird, um ein Verwerfen der polymeren mikroporösen Schicht während der Härtung zu verhindern. Im Gegensatz zu der herkömmlichen Verwendung der Papierunterlagebahn wird jedoch die nicht gewebte Polyesterbahn nach der Erfindung nicht nach der Härtung abgetrennt oder entfernt, sondern bleibt ein integraler Bestandteil des resultierenden mikroporösen Gegenstandes.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Das in der oben erwähnten US-PS 3 3939 061 beschriebene Verfahren wurde befolgt, um einen Grundansatz eines feuchten fließfähigen Pulvergemisches aus den folgenden Bestandteilen zu vermischen: PVC-Harz (Diamond 450) 20 lbs, ausgefällte dehydratisierte Kieselsäure (Hi-Sil 233) 40 lbs, Cyclohexanon 50 lbs und Wasser 58 lbs, mit der Ausnahme, daß 12 lbs Dioctylphthalatweichmacher mit PVC-Harz vermischt wurden, bevor die anderen Bestandteile dem Mischer mit niedriger Scherkraft zugesetzt wurden. Das feuchte fließfähige Pulver wurde dann in einen Extruder mit einer Zylindertemperatur von 63° C (145° F) eingespeist, um einen kontinuierlichen extrudierten Strom von löslich gemachtem Harz und Kieselsäure mit teigiger

909851/0910

2924239

Konsistenz zu bilden. Letzterer wurde dann durch ein horizontales Aufbereitungsmundstück in den Walzenspalt eines Zweiwalzenkalenders überführt, um einen dünnen Bogen zu erzeugen, der anschließend durch ein Wasserbad mit einer Temperatur von 82°C (180°F) geführt wurde, um das Lösungsmittel zu extrahieren. Aus dem Wasserbad wurde der Bogen zu einem Luftofen von 107°C (225°F) während 20 Minuten überführt und dann in kleine Proben von etwa 6 x 6 Zoll zerschnitten. Die Proben, die eine nominale Dicke (Unterlagematerial) von 18 Mil hatten, wurden dann mit den folgenden Ergebnissen getestet:

<u>Test</u>	<u>Ergebnis</u>
Zerreißfestigkeit, psi	200
Dehnung, %	50
Berstfestigkeit, psi	60
elektrischer Widerstand, $\text{m}\Omega\text{inch}^2/\text{Mil}$	1,0
Gewichtsverlust in Chromsäure, %	weniger als 3

Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, doch wurde eine Materialbahn von nicht gewebtem Sontara 8000-Polyester mit einer nominalen Dicke von 8 bis 12 Mil gleichzeitig mit dem extrudierten Bogen in den Walzenspalt des Kalenders eingeführt, um einen laminierten Bogen zu bilden. Der letztere wurde dann durch das Extraktionsbad und den Luftofen geführt und auf eine Probengröße wie in Beispiel 1 zerschnitten. Die laminierten Proben wurden getestet und führten zu folgenden Ergebnissen:

909851/0910

ORIGINAL INSPECTED

2924239

<u>Test</u>	<u>Ergebnis</u>
Zerreißfestigkeit, psi	2500
Dehnung, %	17
Berstfestigkeit, psi	110
elektrischer Widerstand, m Ω inch ² /Mil	0,90
Gewichtsverlust in Chromsäure, %	weniger als 2

Beispiel 3

Ein Grundansatz der folgenden Bestandteile wurde auf einem Banbury-Mischer miteinander vermischt: 100 Teile Naturkautschuk, 18,71 Teile synthetischer Kautschuk (SBR), 46,67 Teile Schwefel, 207,00 Teile rehydratisierte Kieselsäure (Hi-Sil 233, 136,47 Teile Wasser), 7,56 Teile Weichmacherl (Sunpar 150), 1,0 Teil Stearinsäure und 1,0 Teil Beschleuniger (Diphenylguanidin). Der Grundansatz wurde aus dem Banbury-Mischer getropft und in einem Steifenwalzwerk zu Platten verarbeitet. Die Platten wurden dann auf einer Walzenmühle auf etwa 66^o C (150^o F) vorerhitzt und von Hand in einen Dreiwalzenkalandrierungsbogen mit Papierunterlage eingespeist. Der resultierende kalandrierte Bogen mit Papierunterlage wurde dann auf einer Rolle aufgewickelt und in einem Autoklaven während 3 Minuten bei 185^o C (365^o F) gehärtet, sodann getrocknet, um einen hitzegehärteten mikroporösen Bogen mit einer normalen Dicke (Unterlagematerial) von 28 Mil nach Entfernung des Papierunterlagebogens zu erzeugen. Der mikroporöse Bogen wurde auf eine Probengröße (6 x 6 Zoll) zerschnitten und folgendermaßen getestet:

902851/0910

2924239

<u>Test</u>	<u>Ergebnis</u>
Zerreißfestigkeit, psi	1000
Dehnung, %	10
Berstfestigkeit, psi	70
elektrischer Widerstand, $m\Omega inch^2/Mil$	1,42
Gewichtsverlust in Chromsäure, %	25

Beispiel 4

Des Verfahren des Beispiels 3 wurde mit der Ausnahme befolgt, daß anstelle der Papierbahn eine nicht gewebte Bahn von Polyester Sontara 8000 in den Walzenspalt der beiden unteren Walzen auf dem Dreiwalzenkalandar eingeführt wurde, um einen laminierten Bogen zu erzeugen. Der laminierte Bogen wurde auf einer Rolle aufgewickelt und unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 3 vulkanisiert. Das resultierende Laminat, das eine hitzegehärtete mikroporöse Schicht und eine nicht gewebte Polyesterschicht umfaßte, hatte eine nominale Dicke von 25 Mil und wurde auf die erwünschte Probengröße zerschnitten und mit folgenden Ergebnis getestet:

<u>Test</u>	<u>Ergebnis</u>
Zerreißfestigkeit, psi	1200
Dehnung, %	14
Berstfestigkeit, psi	82
elektrischer Widerstand, $m\Omega inch^2/Mil$	1,00
Gewichtsverlust in Chromsäure, %	18

Aus einem Vergleich der Beispiele 1 und 2 ist ersichtlich, daß der thermoplastische mikroporöse Gegenstand mit darauf laminierten nicht gewebter Polyesterbahn nach der Erfindung

909851/0910

2924239

wesentlich verbesserte Zerreißfestigkeit und Berstfestigkeit (Muller Burst) hat und so den Gegenstand äußerst beständig gegen Einreißen und/oder Durchschlag macht. Da die nicht gewebte Polyesterbahn an sich überraschend niedrigen elektrischen Widerstand hat, wurde der elektrisch Gesamtwiderstand des Laminates vermindert. Die Verwendung der laminierten Bahn beeinträchtigt offenbar die Säurebeständigkeit nicht und verbessert diese sogar etwas. Da ein DOP-Weichmacher zu der mikroporösen Vorläuferverbindung von Beispiel 1 zugesetzt wurde, hatte der resultierende mikroporöse Gegenstand gute Flexibilität, so daß die gemessene Dehnung der laminierten Probe tatsächlich vermindert ist. Es wird jedoch angenommen, daß die Verwendung der laminierten Bahn Proben aus nicht weichgemachtem thermoplastischem mikroporsem Material ohne Unterlage oder Stützteil flexibler macht. Dies wird bestätigt, indem man die Ergebnisse der Beispiele 3 und 4 vergleicht und die Verbesserung der Dehnung von 10 auf 14 % beobachtet. Es sei auch festgestellt, daß die recht hervorragende Verbesserung der Zerreißfestigkeit, der Berstfestigkeit, des elektrischen Widerstandes und der Säurebeständigkeit durch Laminieren des nicht gewebten Polyesters mit dem hitzegehärteten mikroporösen Material erreicht wurde.

Als Ergebnis hiervon können die laminierten mikroporösen Gegenstände, die hier beschrieben wurden, mit Vorteil als Batterieseparatoren verwendet werden, wobei die mikroporöse Schicht wesentlich dünner als bisher ohne Unterlagebahn nach der vorliegenden Erfindung möglich gehalten werden kann. Im allgemeinen können laminierte Batterieseparatoren mit einer nominellen

909851/0910

2924239

Bahndicke im Bereich von etwa 8 Mil bis etwa 12 Mil hergestellt werden, und sie können eine mikroporöse Schichtdicke so gering wie 2 Mil haben, doch kann diese auch beachtlich größer sein. Bekannte Separatoren ohne Unterlagebahn oder Stützbahn haben eine Dicke gewöhnlich im Bereich von etwa 15 bis etwa 40 Mil (1 Mil = 0,0254 mm). Batterieseparatoren, die dünnere mikroporöse Schichten haben, sind wesentlich flexibler als dickere Separatoren ohne Unterlage- oder Stützbahn und können daher, wenn sie mit der nicht gewebten Polyesterbahn entsprechend der vorliegenden technischen Lehre laminiert werden, leicht ohne Brüche gebogen oder gefaltet werden. Da außerdem solche laminierten Separatoren wesentlich verbesserte Zerreißfestigkeit und Berstfestigkeit haben, kann ein Durchschlagen oder Durchlochen des gefalteten Separators während des Platteneinsetzens vermieden werden.

Der elektrische Widerstand bezieht sich in Anspruch 1 auf 1 Mil Dicke, in Anspruch 7 auf die Gesamtdicke und in den Beispielen auf die Gesamtdicke von mikroporöser Schicht und nicht gewebtes Stützmaterial.

909851/0910

-22-

Leerseite

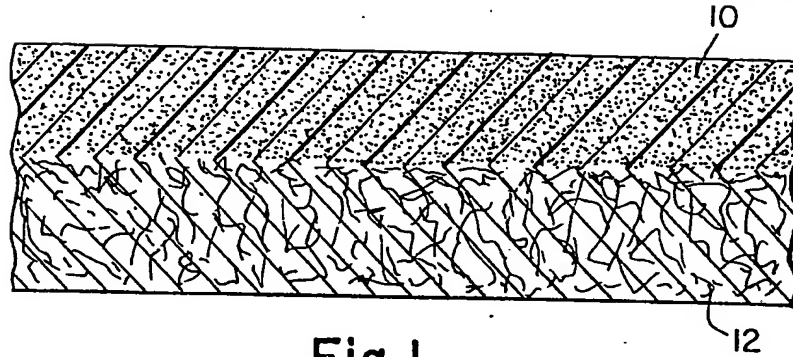


Fig. 1

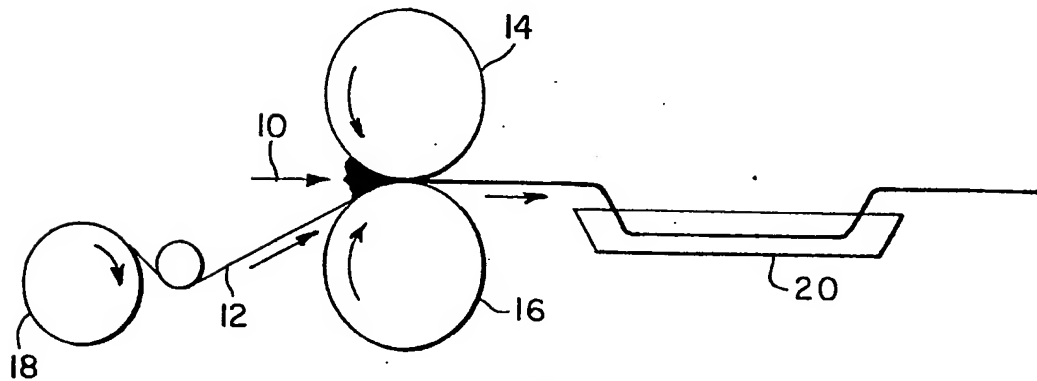


Fig. 2

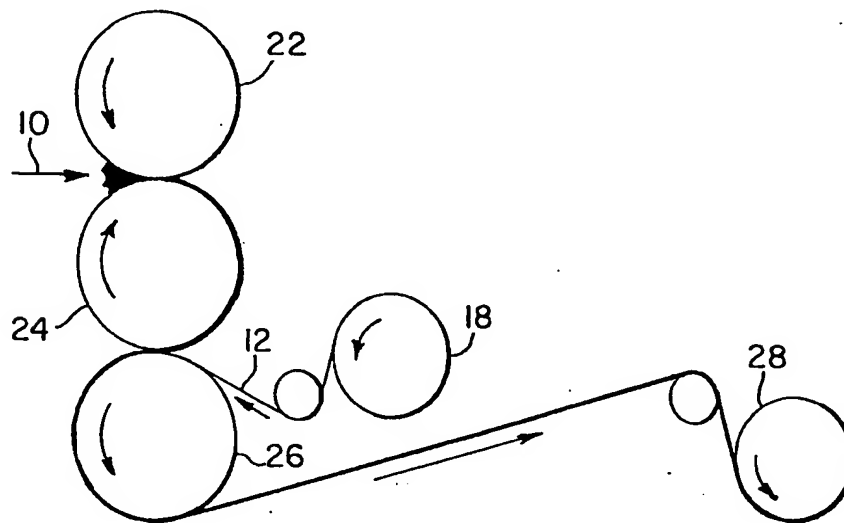


Fig. 3